

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/052804 A1

(51) 国際特許分類: C04B 35/195, H05K 3/46

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015664

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 8 日 (08.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-354955 2002 年 12 月 6 日 (06.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒105-8614 東京都港区芝浦 1 丁目 2-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 毅 (FUKUTA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒680-8064 鳥取県岩美郡国府町分上 1 丁目 125-1 Tottori (JP). 伊藤 博之

(ITO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒680-0136 鳥取県岩美郡国府町系谷 14-11 Tottori (JP). 山田 修 (YAMADA, Osamu) [JP/JP]; 〒680-1201 鳥取県八頭郡河原町袋河原 412 Tottori (JP).

(74) 代理人: 高石 橋馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒162-0825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 67 神楽坂 FN ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

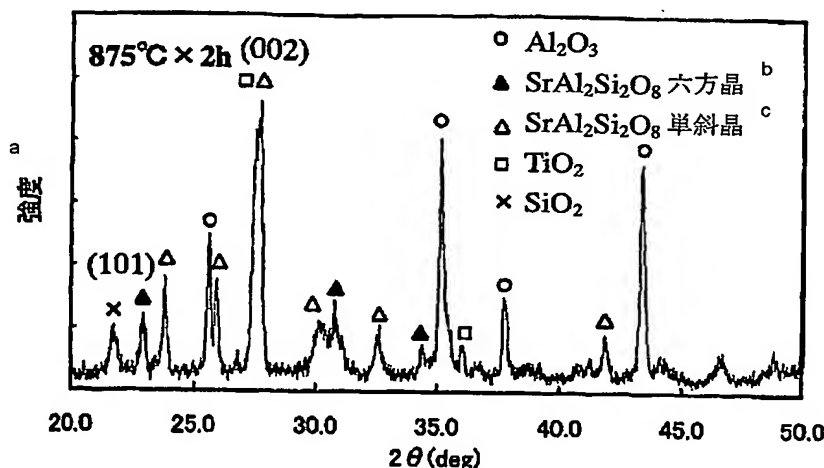
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CERAMIC COMPOSITION BEING FIRED AT LOW TEMPERATURE AND HAVING HIGH STRENGTH AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND LAMINATED ELECTRONIC PARTS USING THE SAME

(54) 発明の名称: 高強度低温焼成セラミック組成物及びその製造方法、並びにこれを用いた積層電子部品



a...INTENSITY

b...HEXAGONAL  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

c...MONOCLINIC  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

(57) Abstract: A ceramic composition being fired at a low temperature and having a high strength, which comprises, in its structure,  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  crystals and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals, wherein the  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  crystals consist of hexagonal crystals alone or of hexagonal  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  crystals and monoclinic  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  crystals, and exhibits a peak intensity ratio represented by  $I_{101}/(I_{101} + I_{002}) \times 100$  of 5 % or more, where  $I_{101}$  represents a peak intensity for (101) face of a hexagonal  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  crystal and  $I_{002}$  represents a peak intensity for (002) face of a hexagonal  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  crystal.

[続葉有]



(57) 要約: 組織中に $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶を有し、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶は六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 単独又は六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 及び単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ からなり、Cu-K $\alpha$ 線によるX線回折測定において、六方晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の(101)面のピーク強度を $I_{101}$ 、単斜晶 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の(002)面のピーク強度を $I_{002}$ としたとき、 $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$ で表わされるピーク強度比が5%以上である高強度低温焼成セラミック組成物。

## 明細書

高強度低温焼成セラミック組成物及びその製造方法、  
並びにこれを用いた積層電子部品

## 5 発明の分野

本発明は、積層回路基板用の高強度低温焼成セラミック組成物に関し、特に機械的強度が高く、銀、金、銅等の低融点金属からなる電極との同時焼成が可能な高強度低温焼成セラミック組成物、及びその製造方法、並びにこれを用いた主に携帯電話等に使用する積層電子部品に関する。

10

## 背景技術

従来から IC 等の半導体素子や各種電子部品を搭載し、内層回路を配したセラミック積層回路基板が知られている。このような積層回路基板には、これまで放熱性、電気的特性、機械的強度等が総合的に優れたアルミナ基板が用いられて来た。アルミナ基板は焼成温度が 1300～1600℃と高いため、電極材料には W, Mo 等の高融点金属が使用されている。しかし、これらの電極材料は電気抵抗率が

15

高く、携帯電話等の数百 MHz を超える高周波回路では信号の伝送損失の増大を招く問題があった。

20

携帯電話等の移動体通信分野においては、特に、信号の伝送損失が小さいことが求められている。このため、W, Mo 等の高融点金属の代わりに、電気抵抗率の小さい銀、金、銅等の電極材料が用いられるようになり、またセラミック積層回路基板には、前記電極材料と同時焼成が可能なガラスセラミックスや、低温焼成セラミック組成物が多く使用されるようになった（米国特許第 6121174 号）。

25

しかしながら、前記積層回路基板は、アルミナ基板に比べて機械的強度が著しく劣っていた。例えばアルミナ基板の抗折強度は 400 MPa 程度であるが、前記積層回路基板の抗折強度は 150 MPa 程度である。従来の携帯電話等では積層回路基板の抗折強度が 150 MPa 以上あれば実用的に十分であったが、携帯電話等に用いる電子部品の薄型化にともない、その中に用いられる積層回路基板も 1

mm 以下にまで薄型化し、従来のセラミック積層回路基板では機械的強度が不十分となった。

このように携帯電話等に用いる積層回路基板には、例えば、実装基板のねじれや曲がり等の変形や、落下時の衝撃に対して、クラックや破損が生じないような高強度が求められる。

#### 発明の目的

従って本発明の目的は、低融点金属との同時焼成が可能であり、クラックや破損が生じにくい回路基板を形成し得る高強度の低温焼成セラミック組成物を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、かかる低温焼成セラミック組成物を製造する方法を提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は、かかる低温焼成セラミック組成物からなる誘電体層を有する積層電子部品を提供することである。

#### 発明の開示

低温焼成セラミック組成物からなる積層回路基板の機械的強度を向上させるために、低温焼成セラミック組成物を構成する結晶相の強度を調べた結果、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶（ストロンチウム長石）の機械的強度がその結晶構造により著しく異なることが分かった。

Al, Si 及び Sr の酸化物からなる  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の化学量論的組成物について、焼成過程で析出する結晶系を X 線回折法により詳細に調べた。その結果、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  組成物の組織は、(a)  $950^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$  の温度領域では僅かに単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を有するが、大部分は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  と未反応の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶及び  $\text{SrSiO}_3$  結晶であり、(b)  $1050^\circ\text{C}$  超乃至  $1100^\circ\text{C}$  以下の温度領域では、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が単斜晶 (b 軸)  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  に変化し、(c)  $1100^\circ\text{C}$  超では六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  はなく、単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶及び  $\text{SrSiO}_3$  結晶からなることが分かった。

組織中に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を有する場合、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の化学量論的組成物の抗折強度は  $300 \text{ MPa}$  以上となるが、組織中の  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶が単斜晶であると、 $150 \text{ MPa}$  程度に低下してしまう。六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  と単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

とで、機械的強度に著しい差がある理由は明らかではないが、主結晶相である  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶と同じ六方晶系として存在することにより、両結晶相の結び付きが強化され、機械的強度が高まるためであると考えられる。低温焼成セラミック組成物を六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶が混在する組織とすることにより、電子部品に用いるのに必要な比誘電率、2 THz を超える実用的な  $fQ$  等の誘電特性を確保しながら、機械的強度を向上できることが分かった。本発明はこのような知見に基づき完成したものである。

本発明の第一の実施形態による高強度低温焼成セラミック組成物は、組織中に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶を有することを特徴とする。

- 10 本発明の第二の実施形態による高強度低温焼成セラミック組成物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SrO}$  を主体とする基地に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を含み、前記基地に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒が析出していることを特徴とする。

- 15 高強度低温焼成セラミック組成物の基地は、(a) アモルファス相で、その中に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が析出しているか、(b) 実質的に  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶からなり、その少なくとも一部が六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  であるのが好ましい。前記基地は単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を含んでいても良い。

- 20 本発明の第三の実施形態による高強度低温焼成セラミック組成物は、組織中に  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶を有し、前記  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  単独又は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  からなり、 $\text{Cu-K}\alpha$  線による X 線回折測定において、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の (101) 面のピーク強度を  $I_{101}$ 、単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の (002) 面のピーク強度を  $I_{002}$  としたとき、 $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$  で表わされるピーク強度比が 5% 以上であることを特徴とする。

前記ピーク強度比は 10% 以上であるのが好ましく、50% 以上であるのがより好ましい。

- 25 本発明の高強度低温焼成セラミック組成物は、実質的に  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶からなる基地と、前記基地に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒とを有する組織を有し、前記  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  単独又は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  からなり、前記  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶における前記六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の割合は 60% 以上であり、かつ 400 MPa 以上の抗折強度を有するのが好ましい。

本発明の高強度低温焼成セラミック組成物の好ましい第一の組成は、(a) 10～60 質量% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算) の Al, 25～60 質量% ( $\text{SiO}_2$  換算) の Si 及び 7.5～50 質量% ( $\text{SrO}$  換算) の Sr からなる主成分 100 質量%と、(b) 0.1～10 質量% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  換算) の Bi, 0.1～5 質量% ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算) の Na, 0.1～5 質量% ( $\text{K}_2\text{O}$  換算) の K 及び 0.1～5 質量% ( $\text{CoO}$  換算) の Co からなる群から選ばれた少なくとも 1 種と、0.01～5 質量% ( $\text{CuO}$  換算) の Cu、0.01～5 質量% ( $\text{MnO}_2$  換算) の Mn、0.01～5 質量% の Ag 及び 0.01～2 質量% ( $\text{ZrO}_2$  換算) の Zr からなる群から選ばれた少なくとも 1 種とからなる副成分と、(c) 不可避的不純物とを含有する。

10 本発明の高強度低温焼成セラミック組成物の好ましい第二の組成は、(a) 10～60 質量% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算) の Al, 25～60 質量% ( $\text{SiO}_2$  換算) の Si, 7.5～50 質量% ( $\text{SrO}$  換算) の Sr 及び 20 質量%以下 ( $\text{TiO}_2$  換算) の Ti からなる主成分 100 質量%と、(b) 0.1～10 質量% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  換算) の Bi, 0.1～5 質量% ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算) の Na, 0.1～5 質量% ( $\text{K}_2\text{O}$  換算) の K 及び 0.1～5 質量% ( $\text{CoO}$  換算) の Co からなる群から選ばれた少なくとも 1 種と、0.01～5 質量% ( $\text{CuO}$  換算) の Cu、0.01～5 質量% ( $\text{MnO}_2$  換算) の Mn、0.01～5 質量% の Ag 及び 0.01～2 質量% ( $\text{ZrO}_2$  換算) の Zr からなる群から選ばれた少なくとも 1 種とからなる副成分と、(c) 不可避的不純物とを含有する。

前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒の平均結晶粒径は 1  $\mu\text{m}$  以下であるのが好ましい。

20 上記高強度低温焼成セラミック組成物を製造する方法は、アルミニウム酸化物、珪素酸化物及びストロンチウム酸化物、又はアルミニウム酸化物、珪素酸化物、ストロンチウム酸化物及びチタン酸化物を主原料とするセラミック成形体を焼成する際、セラミック組織中に形成される  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶のうち、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の比率が 5%以上となるように温度及び時間を設定することの特徴とする。焼成温度及び時間は、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の比率が 10%以上となるように設定するのが好ましく、50%以上となるように設定するのがより好ましく、60%以上となるように設定するのが特に好ましい。

25 本発明の積層電子部品は、上記高強度低温焼成セラミック組成物からなる複数の誘電体層を積層してなり、前記誘電体層の各々に低融点金属からなる導体

パターンが形成されていることを特徴とする。前記低融点金属は銀、銅、金又はこれらの合金であるのが好ましい。

- 前記導体パターンはインダクタンス素子及び／又はキャパシタンス素子を構成しているのが好ましい。前記積層電子部品にインダクタンス素子、キャパシタンス素子、スイッチング素子及びフィルタ素子からなる群から選ばれた少なくとも1つを実装するのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

- 図1は本発明の一実施例の低温焼成セラミック組成物（試料8）のX線回折パターンを示すグラフであり、

図2は本発明の他の実施例の低温焼成セラミック組成物（試料12）のX線回折パターンを示すグラフであり、

図3は本発明の他の実施例の低温焼成セラミック組成物（試料13）のX線回折パターンを示すグラフであり、

- 図4は本発明の範囲外である低温焼成セラミック組成物（試料14）のX線回折パターンを示すグラフであり、

図5は本発明の一実施例の低温焼成セラミック組成物の透過型電子顕微鏡（TEM）写真であり、

図6は図5のTEM写真に対応する組織を示す模式図であり、

- 図7は実施例2における種々の低温焼成セラミック組成物について、焼成温度と抗折強度との関係を示すグラフであり、

図8は実施例2における種々の低温焼成セラミック組成物について、焼成温度での保持時間と抗折強度との関係を示すグラフであり、

図9は実施例4の積層回路基板を示す分解斜視図であり、

- 図10は実施例4の積層電子部品を示す斜視図であり、

図11は実施例4の積層電子部品の等価回路を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の高強度低温焼成セラミック組成物の主成分は、Al、Si及びSr、又は

Al, Si, Sr 及び Ti であり、1050℃以下、好ましくは 1000℃以下の温度で焼成し、組織中に少なくとも六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒を有する。このような低温焼成セラミック組成物からなる誘電体層上に高導電率を有する低融点金属（銀、銅、金又はこれらの合金）からなる内部電極を形成し、積層後に焼成することにより一体化すると、機械的強度に優れ、高い Q 値により極めて損失の小さい高周波電子部品を形成することができる。このため、誘電体共振器、フィルタ、積層インダクタ又は積層コンデンサ、及びこれらを複合化した高周波積層基板等に応用して、機械的強度、マイクロ波特性に優れ、低損失な回路デバイスが得られる。

10 Al は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で 10～60 質量%とするのが好ましく、Si は  $\text{SiO}_2$  換算で 25～60 質量%とするのが好ましく、Sr は SrO 換算で 7.5～50 質量%とするのが好ましい。これらの金属の含有量がこれらの範囲外であると、1000℃以下の低温焼成では十分な焼成密度が得られないために、低温焼成セラミック組成物は多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られない。

15 Ti は低温焼成セラミック組成物の共振周波数の温度係数  $\tau f$  を増加させる作用を有する。Ti は、 $\text{TiO}_2$  換算で 0～20 質量%とするのが好ましい。Ti の含有量が増加するとともに低温焼成セラミック組成物の共振周波数の温度係数は増大する。低温焼成セラミック組成物の共振周波数の温度係数  $\tau f$  が -20～-40 ppm/℃程度のマイナス側にある場合、Ti の含有量を多くして  $\tau f$  を 0 ppm/℃に容易に調整することができる。しかしながら、Ti の添加量が  $\text{TiO}_2$  換算で 20 質量%より多いと、1000℃以下の低温焼成では十分な焼成密度が得られないために、低温焼成セラミック組成物が多孔質となり、吸湿等により良好な特性が得られない。

25 またこの低温焼成セラミック組成物に更に、副成分として、Bi、Na、K 及び Co からなる群から選ばれた少なくとも 1 種、及び Cu、Mn、Ag 及び Zr からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含有させるのが好ましい。これらの金属の添加量は、特に断りがない限り、主成分の合計 100 質量%に対して、酸化物換算値で示す。これらの金属は酸化物又は炭酸塩の状態で添加するのが好ましい。

Bi、Na、K 及び Co は、仮焼工程において  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の成分がガラス化する



際、得られるガラスの軟化点を低下させる作用を有するので、より低温での焼成を可能にし、1000℃以下の焼成温度でも Q 値の高い誘電特性を有する低温焼成セラミック組成物を得ることを可能にする。

5 Bi は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  換算で 0.1～10 質量%とするのが好ましい。Bi が 10 質量%より多いと、Q 値が小さくなる。Bi のより好ましい添加量は 5 質量%以下である。また Bi の添加量が 0.1 質量%より少ないと、焼成温度の低下効果が不十分である。Bi のより好ましい添加量は 0.2 質量%以上である。

10 Na は、 $\text{Na}_2\text{O}$  換算で 0.1～5 質量%とするのが好ましい。Na が 0.1 質量%未満の場合、焼成温度の低下効果が不十分である。また Na が 5 質量%を超えると、得られる低温焼成セラミック組成物の誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性がなくなる。

15 K は、 $\text{K}_2\text{O}$  換算で 0.1～5 質量%とするのが好ましい。K が 0.1 質量%未満の場合、焼成温度の低下効果が不十分である。また K が 5 質量%を超えると、得られる低温焼成セラミック組成物の誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性がなくなる。

焼成温度が上がると、Na 及び K は、Al 及び Si とともに  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  結晶、 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  結晶等の長石を形成し、低温焼成セラミック組成物の fQ を向上させる。

20 Co は、 $\text{CoO}$  換算で 0.1～5 質量%とするのが好ましい。Co が 0.1 質量%未満の場合、焼成温度の低下効果が不十分であり、900℃以下の焼成で緻密な低温焼成セラミック組成物を得ることが困難である。また Co が 5 質量%を超えると、低温焼成セラミック組成物の結晶化温度が 1000℃超となり、1000℃以下で誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性が無くなる。

25 Cu, Mn, Ag 及び Zr は、主に焼成工程において誘電体セラミック組成物の結晶化を促進する作用があり、低温焼成を達成するために添加する。

Cu は、 $\text{CuO}$  換算で 0.01～5 質量%とするのが好ましい。Cu が 0.01 質量%未満の場合、その添加効果は小さく、900℃以下での焼成で Q 値の高い低温焼成セラミック組成物を得ることが困難である。また Cu が 5 質量%を超えると、低温焼成性が損なわれる。

Mn は、 $\text{MnO}_2$  換算で 0.01~5 質量%とするのが好ましい。Mn が 0.01 質量%未満の場合、その添加効果は小さく、900℃以下での焼成で Q 値の高い低温焼成セラミック組成物を得ることが困難である。また Mn が 5 質量%を超えると、低温焼成性が損なわれる。

- 5 Ag は、0.01~5 質量%とするのが好ましい。Ag が 5 質量%を超えると、誘電損失が大きくなり過ぎ、実用性がない。Ag のより好ましい添加量は 2 質量%以下である。

- 10 Zr は  $\text{ZrO}_2$  換算で 0.01~2 質量%とするのが好ましい。Zr が 0.01 質量%未満では、低温焼成セラミック組成物の機械的強度の向上効果が不十分であり、また 2 質量%を超えると、fQ が低下する。 $\text{ZrO}_2$  添加による機械的強度の向上効果をより期待するためには、0.3 質量%~1.5 質量%とするのがより好ましい。

不可避的不純物としては、例えば Y, Fe, Ca, Ga, Cr 等が挙げられる。不可避的不純物の含有量は、低温焼成セラミック組成物の特性を劣化させない範囲内としなければならない。

- 15 上記低温焼成セラミック組成物は、Al, Si 及び Sr (又は Al, Si, Sr 及び Ti) からなる主成分を構成するアルミニウム酸化物、珪素酸化物及びストロンチウム酸化物 (又はアルミニウム酸化物、珪素酸化物、ストロンチウム酸化物及びチタン酸化物) からなる主原料と、Bi, Na, K 及び Co からなる群から選ばれた少なくとも 1 種、及び Cu, Mn, Ag 及び Zr からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなる副成分を構成する酸化物又は炭酸塩からなる副原料とを均一に含有してなる成形体を焼成する際に、セラミック組織中に形成される  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶のうち、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の比率 (ピーク強度比) が 5%以上となるように、温度及び時間を調整することにより製造する。六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  のピーク強度比は好ましくは 10%以上であり、より好ましくは 50%以上であり、  
20 特に 60%以上が好ましいので、この条件を満たすように焼成温度及び時間を調整するのが好ましい。

低温焼成セラミック組成物はまた 300 MPa 以上の抗折強度を有するのが好ましく、400 MPa 以上の抗折強度を有するのがより好ましいので、この条件を満たすように焼成温度及び時間を調整するのが好ましい。六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  のピ

ーク強度比と抗折強度には相関関係があり、一般にピーク強度比が高くなるに従って抗折強度も高くなる。従って、50%以上のピーク強度比及び 300 MPa 以上の抗折強度を有するように焼成温度及び時間を調整するのが好ましく、60%以上のピーク強度比及び 400 MPa 以上の抗折強度を有するように焼成温度及び時間を調整するのがより好ましい。

最適な焼成温度及び時間は、一般に低温焼成セラミック組成物の組成に応じて異なる。従って、個々の低温焼成セラミック組成物に高いピーク強度比及び抗折強度を確実に付与するためには、その組成に応じて最適な焼成温度及び時間を実験的に求める必要がある。一般に、焼成温度は 1000℃以下が好ましく、950℃以下がより好ましく、900℃以下が特に好ましい。また焼成時間は 2～4 時間程度が好ましい。

このような方法により得られる本発明の低温焼成セラミック組成物は、さらに 6～9 程度の比誘電率  $\epsilon$ 、及び実用的な 3000 GHz (3 THz) 以上の  $fQ$  ( $f$  は共振周波数) を有するのが好ましい。

本発明の積層電子部品は、上記低温焼成セラミック組成物からなる各誘電体層に低融点金属 (銀、銅、金又はこれらの合金) からなる導体パターンを形成し、得られた導体パターンを有する誘電体層を複数積層することにより得られる。導体パターン自体は公知のもので良く、例えばインダクタンス素子及び／又はキャパシタンス素子を構成する。積層電子部品には、インダクタンス素子、キャパシタンス素子、スイッチング素子及びフィルタ素子の少なくとも 1 つを実装しても良い。積層電子部品の層構成自体は公知のもので良い。

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## 25 実施例 1

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末, SiO<sub>2</sub>粉末, SrCO<sub>3</sub>粉末, TiO<sub>2</sub>粉末, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末, CuO 粉末, MnO<sub>2</sub>粉末, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末及び K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末を純水と一緒にボールミルで混合し、スラリーを得た。このスラリーに PVA を原料粉の乾燥重量に対して 1 質量%の割合で添加した後、スプレードライヤーで乾燥し、平均粒径が約 0.1 mm の顆粒状の乾燥

粉を得た。

SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の化学量論的組成(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 31.30 質量%、SiO<sub>2</sub> : 36.89 質量%、SrO : 31.81 質量%)となるように、純度 99.9%、平均粒径 0.5 μm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、純度 99.9%以上、平均粒径 0.5 μm 以下の SiO<sub>2</sub> 粉末、及び純度 99.9%、平均粒径 0.5 μm の SrCO<sub>3</sub> 粉末をポリエチレン製のボールミルポットに投入し、酸化ジルコニウム製のボールと純水を投入して、20 時間湿式混合を行った。得られたスラリーを加熱乾燥した後、ライカイ機で解砕した。得られた混合粉末をアルミナ製のるつぽに入れて、850℃で 2 時間仮焼して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶を含有するケイ酸塩系ガラス粉末とした。

この仮焼粉を上記ボールミルで 40 時間湿式粉碎した後、乾燥した。得られた乾燥仮焼粉の一部を純水と一緒にボールミルに投入し、平均粒径 1.0 μm に粉碎した。得られた粉碎粉を含有するスラリーに、ポリビニルアルコール (PVA) を粉碎粉 100 質量%に対して 1.5 質量%の割合で添加した後、スプレードライヤーで造粒・乾燥し、平均粒径が約 0.1 mm の顆粒状の造粒粉を得た。

造粒粉を 200 MPa の圧力で加圧成形し、円柱状成形体を得た。この成形体を大気中で室温から 950~1200℃の温度まで 200℃/hr の速度で加熱し、前記温度に 2 時間保持して焼成した後、室温まで 200℃/hr の速度で冷却した。得られた焼成体の比誘電率 ε を円柱共振器により 8~15 GHz の共振周波数で求めた。試料の結晶状態は、Cu-Kα 線による X 線回折により確認した。

上記と同様に作製した 38 mm×12 mm×1 mm の試験片に対して、支点間距離を 30 mm とし、荷重速度を 0.5 mm/min として、3 点曲げ試験 (JIS C2141) を行い、試験片が破壊したときの最大荷重から曲げ強さ (抗折強度) を求めた。結果を表 1 に示す。またアルミナのデータも表 1 に併せて示す。

組織中の六方晶 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> と単斜晶 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> との比率として、両者の面回折強度の比率を求めた。面回折強度の比率は、Cu-Kα 線による X 線回折において 22.9° 付近に現れる六方晶 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の (101) 面のピーク強度 I<sub>101</sub> と、27.7° 付近に現れる単斜晶 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の (002) 面のピーク強度 I<sub>002</sub> とから、I<sub>101</sub> / (I<sub>101</sub> + I<sub>002</sub>) × 100 の式により求められるピーク強度比により表される。結果を表 1 に示す。

表 1

試料 No. (1)	焼成温度 (°C)	保持時間 (hr)	ピーク強度 比(2)	抗折強度 (MPa)	比誘電率 $\epsilon$	fQ (THz)	含有する結晶 相(3)
1	950	2	97.9	352	8.0	14	HS, MS, A, S
2	1000	2	98.4	368	6.8	15	HS, MS, A, S
3	1050	2	92.7	342	7.1	14	HS, MS, A, S
4*	1100	2	0	158	7.0	30	MS, A, S
5*	1200	2	0	171	7.0	31	MS, A, S
アルミナ	1500	—	—	400	9.5	—	—

注 (1) \*は本発明の範囲外の試料を示す。

(2)  $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$ 。

(3) HS: 六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

5 MS: 単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶,

S:  $\text{SrSiO}_3$  結晶。

表 1 から明らかなように、950°C～1050°Cの焼成温度で得られる低温焼成セラミック組成物の組織中には、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶及び  $\text{SrSiO}_3$  結晶が存在する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶及び  $\text{SrSiO}_3$  結晶は  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶に至らなかった結晶である。

10  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶はほぼ全体的に六方晶であった。ほぼ六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  からなる低温焼成セラミック組成物は、300 MPa 以上の抗折強度を示し、また 6.8  
15 ～8.0 の比誘電率  $\epsilon$  及び 14～15 THz の fQ と優れた誘電特性を示した。

焼成温度が 900°C 以下の場合、得られた低温焼成セラミック組成物の組織には  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶が析出せず  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶とガラス相が主であり、抗折強度及び誘電特性がともに劣っていた。

1100°C 以上の焼成温度で得られた低温焼成セラミック組成物の X 線回折パターンから、組織中の  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  がほぼ全て単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  であることを確認  
20

した。これから、焼成温度が 1100℃以上になると、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  に変化することが分かる。この低温焼成セラミック組成物は高い誘電特性 (fQ) を示したが、抗折強度はたかだか 170 MPa 程度であり、積層電子部品に用いるには不十分であった。

- 5      このように、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶の六方晶から単斜晶への変化を制御すれば、優れた誘電特性を有しながら、従来の低温焼成セラミック組成物より高い機械的強度を有する低温焼成セラミック組成物が得られることが分かる。

## 実施例 2

- 10       $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末,  $\text{SiO}_2$  粉末,  $\text{SrCO}_3$  粉末,  $\text{TiO}_2$  粉末,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末,  $\text{CuO}$  粉末,  $\text{MnO}_2$  粉末,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末及び  $\text{K}_2\text{CO}_3$  粉末を純水と一緒にボールミルで混合し、スラリーを得た。このスラリーに PVA を原料粉の乾燥重量に対して 1 質量%の割合で添加した後、スプレードライヤーで乾燥し、平均粒径が約 0.1 mm の顆粒状の乾燥粉を得た。
- 15      顆粒粉を連続炉中で最高温度 800℃で 2 時間仮焼し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶及び  $\text{TiO}_2$  結晶を含有するケイ酸塩系ガラスからなる仮焼粉を得た。仮焼粉の組成は、酸化物換算で、49 質量%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、34 質量%の  $\text{SiO}_2$ 、8.2 質量%の  $\text{SrO}$ 、3 質量%の  $\text{TiO}_2$ 、2.5 質量%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、2 質量%の  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0.5 質量%の  $\text{K}_2\text{O}$ 、0.3 質量%の  $\text{CuO}$ 、及び 0.5 質量%の  $\text{MnO}_2$  であった。
- 20      この仮焼粉から、実施例 1 と同様にして円柱状成形体を得た。この成形体を大気中で室温から 825~900℃の温度まで 200℃/hr の速度で加熱し、前記温度に 2 時間保持して焼成した後、室温まで 200℃/hr の速度で冷却した。
- 得られた焼成体の比誘電率  $\epsilon$  を円柱共振器により 8~15 GHz の共振周波数で求めた。また実施例 1 と同様に各試験片に 3 点曲げ試験を行い、試験片が破壊
- 25      したときの最大荷重から曲げ強さ (抗折強度) を求めた。結果を表 2 に示す。またアルミナのデータも表 2 に併せて示す。

表 2

試料 No. (1)	焼成温度 (°C)	保持時間 (hr)	ピーク強度 比(2)	抗折強度 (MPa)	比誘電率 $\epsilon$	fQ (THz)	含有する結晶 相(3)
6*	825	2	—	261	—	2	A
7*	850	1	—	271	—	2	A
8	850	2	100	430	8.2	3	HS, A
9	850	3	66.2	432	8.2	4	HS, MS, A
10	850	5	50.9	380	8.1	5	HS, MS, A
11	850	10	7.7	332	8.1	12	HS, MS, A, N
12	860	2	64.4	435	8.1	4	HS, MS, A
13	875	2	17.7	310	8.1	13	HS, MS, A, N
14*	900	2	0	283	8.1	13	MS, A, N
アルミナ	1500	—	—	400	9.5	—	—

注 (1) \*は本発明の範囲外の試料を示す。

(2)  $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$ 。

(3) HS: 六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

MS: 単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶,

N:  $(\text{Na}, \text{K})\text{Si}_3\text{AlO}_8$  結晶。

5  
10  
15

図 1~4 はそれぞれ  $850^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ 、 $860^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ 、 $875^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  及び  $900^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  (試料 8、12~14 に対応) で焼成した低温焼成セラミック組成物の Cu-K $\alpha$ 線による X 線回折強度パターンを示す。図 1~4 中、○は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶を示し、▲は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を示し、△は単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を示す。 $850^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  の焼成条件では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶、 $\text{TiO}_2$  結晶及び  $\text{SiO}_2$  結晶とともに六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が析出した。焼成温度が上がるにつれ、単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が析出し、その回折ピーク強度が増大した。

表 2 は、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の (101) 面のピーク強度を  $I_{101}$ 、単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

の (002) 面のピーク強度を  $I_{002}$  としたとき、 $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$  で表わされるピーク強度比 (組織中の六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の割合を示す) が 7.7%以上あれば、300 MPa 以上の抗折強度が得られることを示す。一般に、組織中の六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の割合を示すピーク強度比は 5%以上であるのが好ましい。なお試料 5 6 及び 7 でも 250 MPa を超える抗折強度が得られたが、これは、ガラス相に遍在する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶がフィラーとして機能して、強度が向上したものと考えられる。しかし、試料 6 及び 7 のいずれも緻密化せず、実用に供し得ないものであった。

900°C×2 hr の焼成条件で得られた低温焼成セラミック組成物の回折パターンを示す図 4 には、31° 付近の単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を示す回折ピークの右肩部に回折ピークが認められるが、この回折ピークは他の回折パターンを勘案すると単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の (041) 面の回折ピークと考えられる。従って、この低温焼成セラミック組成物の組織中には実質的に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  は存在しないことが分かる。

試料 6~14 では、実施例 1 で確認された  $\text{SrSiO}_3$  結晶は組織中に認められなかったが、試料 11, 13 及び 14 ではサニディン及びアルバイトと考えられる Na 及び/又は K を含有するケイ酸塩結晶 (長石) が確認された。試料 11, 13 及び 14 は優れた fQ を示すが、これには長石が寄与していると考えられる。

このように組織中の六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の割合は、低温焼成セラミック組成物の組成及び焼成条件 (焼成温度及び時間) に応じて変化するので、組成及び焼成条件を調整することにより組織中の六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の割合を容易に制御することができる。

図 5 は試料 13 (875°C×2 hr) の研磨面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真であり、図 6 は図 5 の TEM 写真の模式図である。なお図 5 に示す視野中にはケイ酸塩結晶は見られないが、X 線回折により組織中に析出していることが認められた。Zr 系酸化物も存在するが、これはボールミルの酸化ジルコニア製のボールから混入したものと考えられる。

この組織の基地は、組成分析により  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{SrO}$  を主体とすることが分かった。この基地の制限視野回折に回折斑が認められるので、TEM 写真で



は結晶粒界が判然としないが、結晶化していると考えられる。すなわち、試料 13 の低温焼成セラミック組成物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{SrO}$  を主体とする結晶化した基地に酸化物結晶粒が析出した構造を有することが分かる。この結果は、図 3 の単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が存在する X 線回折パターンと一致する。

試料 8 ( $850^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ ) 及び試料 12 ( $860^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ ) の TEM 写真においても、酸化物結晶が析出した基地には  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶の粒界が確認できなかった。図 1 及び 2 の X 線回折パターンにはハローなパターンがあるので、試料 8 及び 12 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{SrO}$  を主体とするアモルファス基地に  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶が析出した構造を有すると考えられる。

複数の TEM 写真から、組織中に析出した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶の平均結晶粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下であり、焼成温度が変わっても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒の成長が進む傾向は見られなかった。

図 7 は、焼成時間が 2 時間の場合の焼成温度と抗折強度との関係を示す。抗折強度は 10 個の試料の平均値である。実施例 2 の低温焼成セラミック組成物では、抗折強度は焼成温度が約  $830^\circ\text{C}$  になると  $300 \text{ MPa}$  以上になり、約  $840 \sim 870^\circ\text{C}$  で  $400 \text{ MPa}$  以上になるが、焼成温度が上昇するに連れて急速に低下し、約  $880^\circ\text{C}$  を超えると  $300 \text{ MPa}$  未満となることが分かる。

図 8 は、焼成温度が  $850^\circ\text{C}$  の場合の保持時間と抗折強度との関係を示す。抗折強度は 10 個の試料の平均値である。実施例 2 の低温焼成セラミック組成物では、焼成温度が  $850^\circ\text{C}$  と適切であっても、保持時間が長くなり過ぎると抗折強度はかえって低下することが分かる。図 8 から、実施例 2 の場合、 $850^\circ\text{C}$  の焼成温度で約 2~4 時間の焼成時間が  $400 \text{ MPa}$  以上の抗折強度を得るのに好ましいことが分かる。

以上から、(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶や他の酸化物結晶が析出した基地中の  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶の存在が抗折強度に著しい影響を及ぼすこと、及び (b)  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶の中でも六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が抗折強度の向上に大きく寄与することが分かった。

このように、Al、Si 及び Sr の酸化物を主成分とし、低温焼結性を向上させる副成分を含有する低温焼成セラミック組成物では、 $900^\circ\text{C}$  以下に六方晶

$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が析出する温度領域があるので、組成に応じて焼成温度を最適化することにより高強度の低温焼成セラミック組成物を得ることができる。

### 実施例 3

- 5 実施例 1 と同様にして、質量基準で 48.7% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、34.5% の  $\text{SiO}_2$ 、9.5% の  $\text{SrO}$ 、4% の  $\text{TiO}_2$ 、1% の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、1% の  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0.5% の  $\text{K}_2\text{O}$ 、0.3% の  $\text{CuO}$ 、及び 0.5% の  $\text{MnO}_2$  からなる仮焼粉を作製した。この仮焼粉を実施例 1 と同じボールミルで 40 時間湿式粉碎し、乾燥した。次に、仮焼粉の一部を純水と一緒にボールミルに投入し、1.0  $\mu\text{m}$  の平均粒径に粉碎した。得られた粉碎粉のスラリーに
- 10 PVA を粉碎粉の乾燥重量に対して 1.5 質量% の割合で添加した後、スプレードライヤーで造粒・乾燥し、平均粒径が約 0.1 mm の顆粒状の造粒粉を得た。
- 得られた造粒粉を 200 MPa の圧力で加圧成形し、円柱状成形体とした。この成形体を大気中で室温から 825~950°C の温度まで 200°C/hr の速度で加熱し、前記温度に 2 時間保持して焼成した後、室温まで 200°C/hr の速度で冷却した。
- 15 得られた焼成体に対して、実施例 1 と同様に誘電特性及び抗折強度を測定するとともに、X 線回折測定を行った。結果を表 3 に示す。またアルミナのデータも表 3 に併せて示す。

表 3

試料 No. (1)	焼成温度 (°C)	保持時間 (hr)	ビーク強度 比(2)	抗折強度 (MPa)	比誘電率 $\epsilon$	fQ (THz)	含有する結晶 相(3)
*15	825	2	—	178	—	—	A
*16	850	2	—	260	—	—	A
17	875	2	100	425	8.0	3	HS, A
18	900	2	100	427	8.0	3	HS, MS, A
19	925	2	89. 2	430	7.9	4	HS, MS, A, N
*20	950	2	0	290	7.8	12	HS, A, N
アルミナ	1500	—	—	400	9.5	—	—

20 注 (1) \*は本発明の範囲外の試料を示す。

$$(2) \quad I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100.$$

(3) HS: 六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

MS: 単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶,

5 N:  $(\text{Na}, \text{K})\text{Si}_3\text{AlO}_8$  結晶。

本実施例では、Bi 及び Na の添加量を減らすことで、実施例 2 の場合と比較し若干  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶の析出温度が上昇した。しかし、 $875^\circ\text{C} \sim 925^\circ\text{C}$  の温度で六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が析出しており、かつ六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の析出温度の範囲  
10 が広がっていることが分かった。このように、低温焼成セラミック組成物の組成により、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の析出温度及びその範囲を制御できる。また試料 No. 19 では Na 及び K を含有するケイ酸塩結晶が析出しており、高い抗折強度と高い誘電特性が同時に得られた。

#### 15 実施例 4

本発明の高強度低温焼成セラミック組成物を用いた積層電子部品の一例として、携帯電話の高周波回路部に用いるダイオードスイッチ（アンテナ側回路、受信側回路及び送信側回路の接続を切り替える）を以下の通り作製した。

まず、実施例 2 と同様にして、質量基準で 49% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 34% の  $\text{SiO}_2$ , 8.2%  
20 の  $\text{SrO}$ , 3% の  $\text{TiO}_2$ , 2.5% の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 2% の  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.5% の  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.3% の  $\text{CuO}$ , 及び 0.5% の  $\text{MnO}_2$  からなる仮焼粉を作製した。

この仮焼粉をエタノール及びブタノールの混合溶媒に分散させて、ボールミルで平均粒径  $1.0 \mu\text{m}$  まで粉碎した。得られたスラリーに、バインダーとしてポリビニルブチラール及び可塑剤としてブチルフタリルブチルグリコレートを、  
25 仮焼粉 100 質量%に対してそれぞれ 15 質量%及び 7.5 質量%の割合で分散させ、シート成形用のスラリーとした。減圧下で脱泡及び溶媒の部分的な蒸発を行ってこのスラリーの粘度を約  $10000 \text{ MPa} \cdot \text{s}$  にした後、ドクターブレードでシート成形し、約  $80 \mu\text{m}$  の乾燥厚さを有する長尺のセラミックグリーンシートを得た。後工程のハンドリングのため、このセラミックグリーンシートを所定の大きさ

に裁断した。

複数枚のセラミックグリーンシートの表面に銀ペーストで伝送線路（インダクタンス素子）を構成する配線パターン L1-1, L1-2, L2-1, L2-2、グランド電極パターン GND、及びスイッチング素子を実装するための電極パターンを印刷した（図 9 参照）。

セラミックグリーンシートには、各層間の配線パターンの接続手段として銀ペーストを充填したビアホールが形成されている。導電パターンを印刷した各セラミックグリーンシートを位置合わせし、高精度に積層した後圧着した。圧着条件は、14 MPa の圧力、85°C の温度、及び 10 分の保持時間であった。

得られた積層体をチップサイズに切断した後、焼成セッターに載置し、連続炉で脱バインダー及び焼成を行い、4.5 mm×3.2 mm×1.0 mm の焼成体を得た。焼成は大気雰囲気中 875°C で 2 時間保持することにより行った。

焼成体のセラミック部分を粉砕して X 線回折の測定をしたところ、組織中に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶、 $\text{TiO}_2$  結晶、及びケイ酸塩系結晶が確認された。 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶全体に対する六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  のピーク強度比は 15.5% であった。

焼成体から内部の配線パターンが露出している側面部分に、Ag を主成分とする外部電極用ペーストを塗布して 800°C で焼き付けた後、銀表面にニッケル及びスズを電解めっきし、端子電極 GND, TX, RX, VC1, VC2 とした。これらの端子電極のうち端子電極 GND, TX, RX, VC1 はスイッチング素子を実装するための電極パターンと電氣的に接続させた。

このようにして得られた積層回路基板の実装電極パターンに、スイッチング素子としてダイオード D1, D2 を実装し、図 10 に示す積層電子部品 1 を作製した。積層電子部品 1 は図 11 に示す等価回路の破線部を構成する。

本実施例では、インダクタンス素子を電極パターンで構成したが、チップインダクタやコイル等を実装しても良い。また直流成分を遮断するコンデンサ素子を、電極パターンで回路基板に構成したり、チップコンデンサとして回路基板上に実装したりしても良い。ダイオードスイッチにローパスフィルタやバンドパスフィルタ等のフィルタ素子が接続されることが多いが、上記フィルタ素

子を SAW フィルタで構成し、これを回路基板に実装しても良い。またインダクタンス素子及びキャパシタンス素子からなるフィルタ素子を、回路基板上に電極パターンで形成したり、チップ部品として回路基板上に実装しても良い。

端子電極 VC1, VC2 に直流電源を接続し、ダイオード D1, D2 を ON, OFF させて、端子電極 ANT-RX 間、及び端子電極 ANT-TX 間に高周波信号を通過させたところ、信号の伝送損失（挿入損失）が少なく、積層電子部品 1 は優れた電

5 氣的特性を有することが確認された。

積層回路基板の端子電極を試験用プリント基板にはんだ付けし、プリント基板を撓ませたり捻じったりして、端子の剥離や積層回路基板のクラック発生に

10 対する抵抗力を評価したところ、従来のものと比べて著しく向上していることが分かった。

本実施例から、本発明の低温焼成セラミック組成物と Ag 等の低融点金属は同時焼成が可能であるので、本発明の低温焼成セラミック組成物からなる誘電体層に低融点金属の導体パターンを形成すれば、電氣的特性及び機械的強度に優

15 れた積層電子部品が得られることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の低温焼成セラミック組成物は、組織中に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を有するので、高強度で実用的な誘電特性を有し、かつ  $1000^\circ\text{C}$  以下の低温での焼成が可能である。そのため、銀、金、銅等の低融点電極材料との同時焼成が可能である。また本発明の高強度低温焼成セラミック組成物は、誘電率、 $fQ$  等の誘電特性に優れているのみならず、従来より向上した機械的強度を有するので、積層回路基板とするときに低融点金属との同時焼成が可能であり、またクラックや破損が生じにくい。そのため、本発明の高強度低温焼成セラミック組成物を用

20

25 いた積層電子部品は、優れた電氣的特性及び機械的強度を有する。

## 請求の範囲

1. 組織中に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶を有することを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SrO}$  を主体とする基地に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を含み、前記基地に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒を有することを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
3. 請求項 2 に記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、前記基地がアモルファス相であり、前記アモルファス相に六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  が析出していることを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
4. 請求項 2 に記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、前記基地が実質的に  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶からなり、その少なくとも一部が六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  であることを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
5. 請求項 2～4 のいずれかに記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、前記基地が単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  を含有することを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
6. 組織中に  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶を有し、前記  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  単独又は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  からなり、Cu-K $\alpha$ 線による X 線回折測定において、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の (101) 面のピーク強度を  $I_{101}$ 、単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の (002) 面のピーク強度を  $I_{002}$  としたとき、 $I_{101} / (I_{101} + I_{002}) \times 100$  で表わされるピーク強度比が 5%以上であることを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
7. 請求項 6 に記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、前記ピーク強度比が 50%以上であることを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
8. 請求項 6 又は 7 に記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、実質的に  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶からなる基地を有するとともに、前記基地に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒を有する組織を有し、前記  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  単独又は六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  及び単斜晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  からなり、前記  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶における前記六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の割合は 60%以上であり、かつ 400 MPa 以上の抗折強度を有することを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
9. 請求項 1～8 のいずれかに記載の高強度低温焼成セラミック組成物にお

いて、前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶粒の平均結晶粒径が  $1\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。

10. 請求項 1~9 のいずれかに記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、(a) 10~60 質量% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算) の Al, 25~60 質量% ( $\text{SiO}_2$  換算) の Si  
5 及び 7.5~50 質量% ( $\text{SrO}$  換算) の Sr からなる主成分 100 質量%と、(b) 0.1~10 質量% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  換算) の Bi, 0.1~5 質量% ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算) の Na, 0.1~5 質量% ( $\text{K}_2\text{O}$  換算) の K 及び 0.1~5 質量% ( $\text{CoO}$  換算) の Co からなる群から選ばれた少なくとも 1 種と、0.01~5 質量% ( $\text{CuO}$  換算) の Cu、0.01~5 質量% ( $\text{MnO}_2$  換算) の Mn、0.01~5 質量% の Ag 及び 0.01~2 質量% ( $\text{ZrO}_2$  換算) の Zr からなる群から選ばれた少なくとも 1 種とからなる副成分と、(c) 不可避免的不純物とを含有することを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
- 10 11. 請求項 1~9 のいずれかに記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、(a) 10~60 質量% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算) の Al, 25~60 質量% ( $\text{SiO}_2$  換算) の Si, 7.5~50 質量% ( $\text{SrO}$  換算) の Sr 及び 20 質量%以下 ( $\text{TiO}_2$  換算) の Ti からなる主成分 100 質量%と、(b) 0.1~10 質量% ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  換算) の Bi, 0.1~5 質量% ( $\text{Na}_2\text{O}$  換算) の Na, 0.1~5 質量% ( $\text{K}_2\text{O}$  換算) の K 及び 0.1~5 質量% ( $\text{CoO}$  換算) の Co からなる群から選ばれた少なくとも 1 種と、0.01~5 質量% ( $\text{CuO}$  換算) の Cu、0.01~5 質量% ( $\text{MnO}_2$  換算) の Mn、0.01~5 質量% の Ag 及び 0.01~2 質量% ( $\text{ZrO}_2$  換算) の Zr からなる群から選ばれた少なくとも  
15 1 種とからなる副成分と、(c) 不可避免的不純物とを含有することを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。
- 20 12. 請求項 1~9 のいずれかに記載の高強度低温焼成セラミック組成物において、10~60 質量% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算) の Al, 25~60 質量% ( $\text{SiO}_2$  換算) の Si, 7.5~50 質量% ( $\text{SrO}$  換算) の Sr、及び不可避免的不純物とを含有することを特徴とする高強度低温焼成セラミック組成物。

25 13. アルミニウム酸化物、珪素酸化物及びストロンチウム酸化物、又はアルミニウム酸化物、珪素酸化物、ストロンチウム酸化物及びチタン酸化物を主原料とするセラミック成形体を焼成することにより請求項 1~12 のいずれかに記載の高強度低温焼成セラミック組成物を製造する方法であって、セラミック組

織中に形成される  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  結晶のうち、六方晶  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  の比率が 5% 以上となる温度及び時間で焼成することを特徴とする方法。

14. 請求項 1~12 のいずれかに記載の高強度低温焼成セラミック組成物からなる複数の誘電体層を積層してなり、前記誘電体層の各々に低融点金属からなる導体パターンが形成されていることを特徴とする積層電子部品。

15. 請求項 14 に記載の積層電子部品において、前記低融点金属が銀、銅、金又はこれらの合金であることを特徴とする積層電子部品

16. 請求項 14 又は 15 に記載の積層電子部品において、前記導体パターンがインダクタンス素子及び／又はキャパシタンス素子を構成していることを特徴とする積層電子部品。

17. 請求項 14~16 のいずれかに記載の積層電子部品において、前記積層電子部品にインダクタンス素子、キャパシタンス素子、スイッチング素子及びフィルタ素子からなる群から選ばれた少なくとも 1 つを実装してなることを特徴とする積層電子部品。



図1

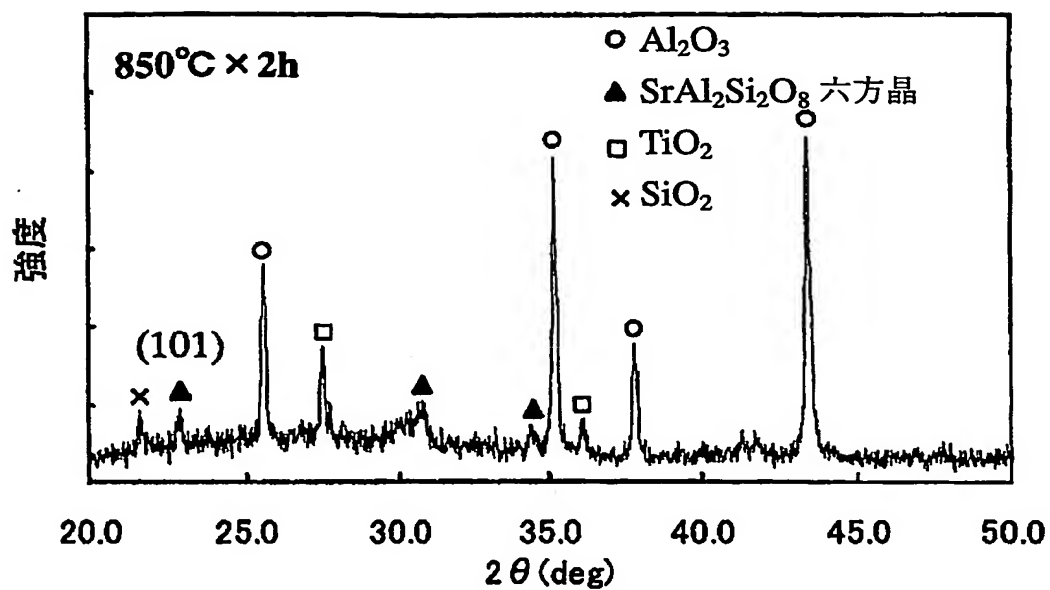


図2

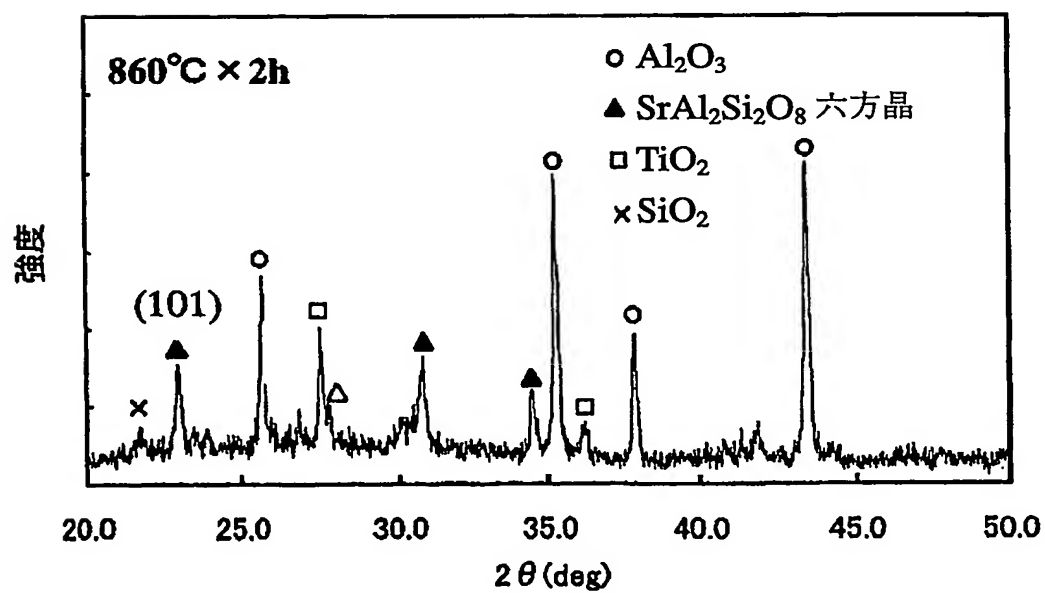


図3

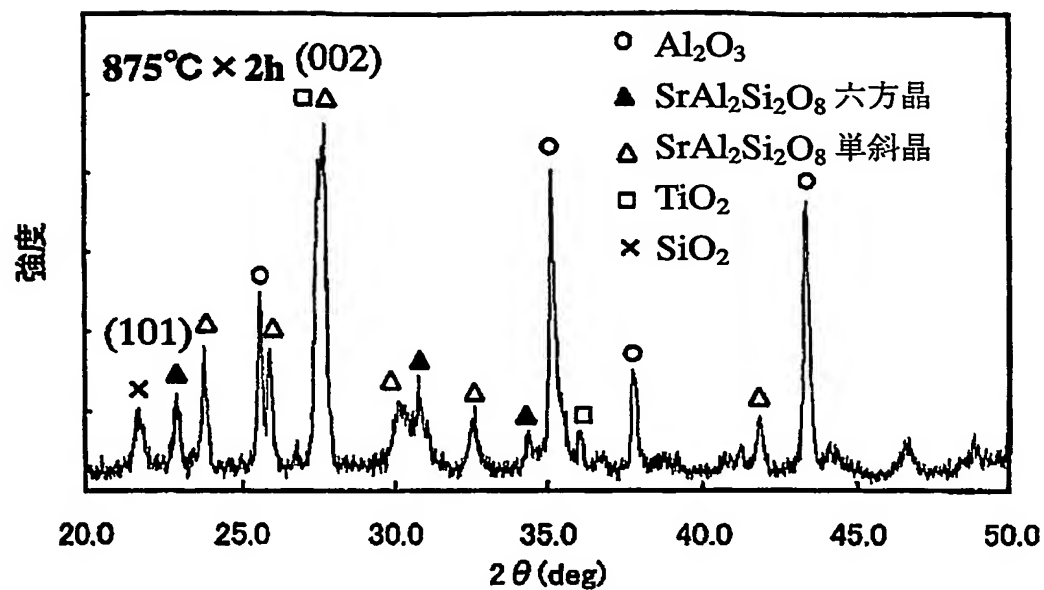


図4

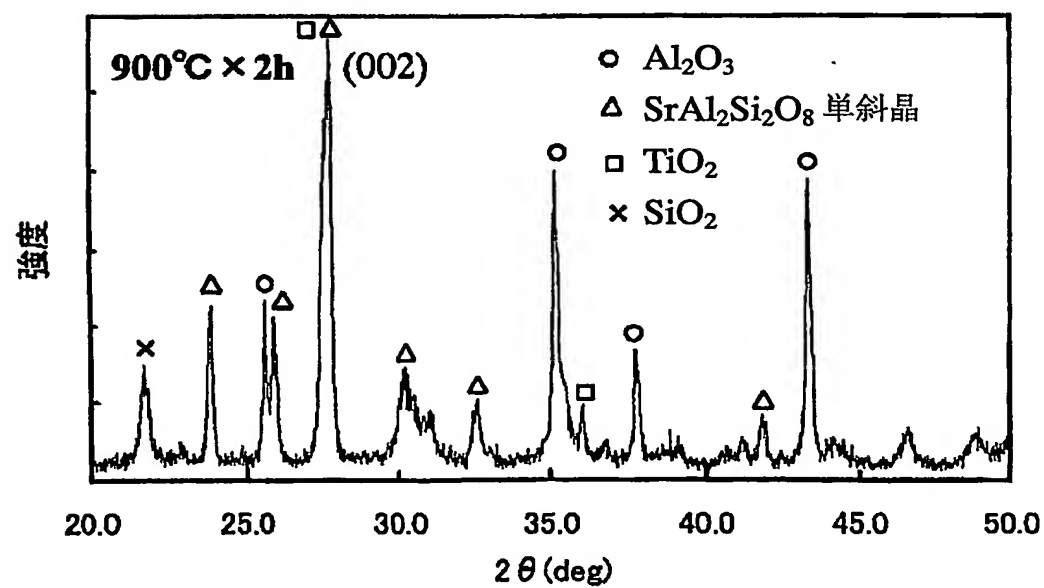


図5



図6

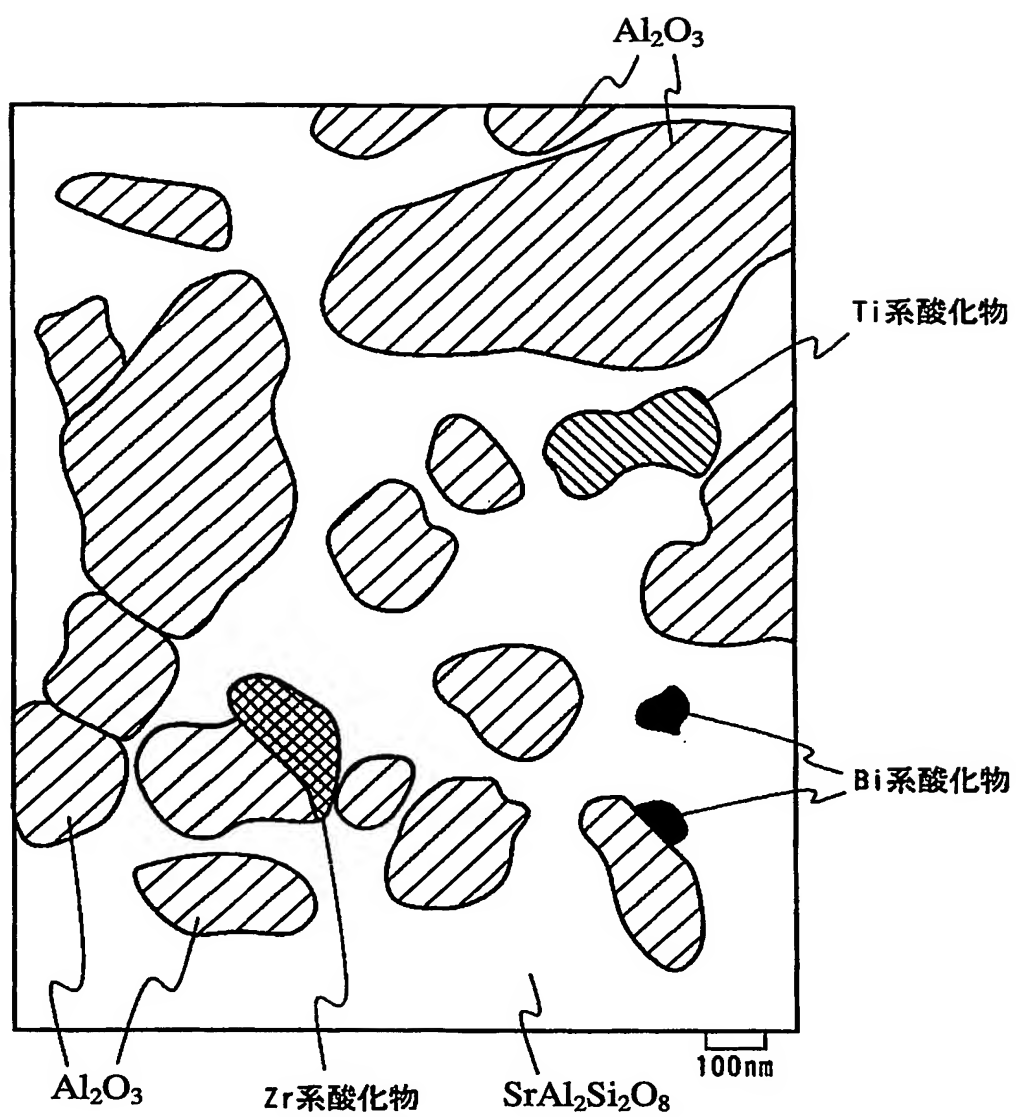


図7

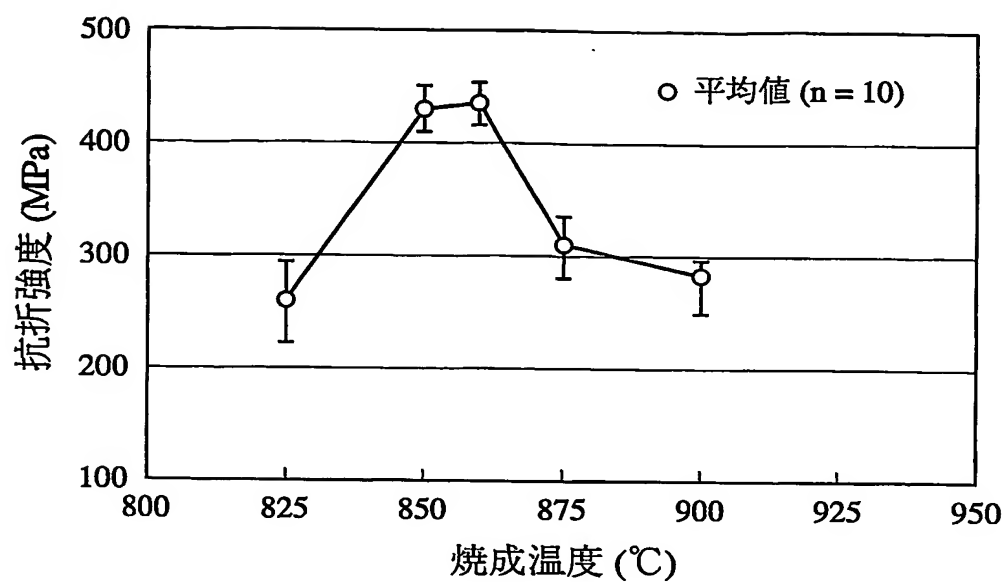


図8

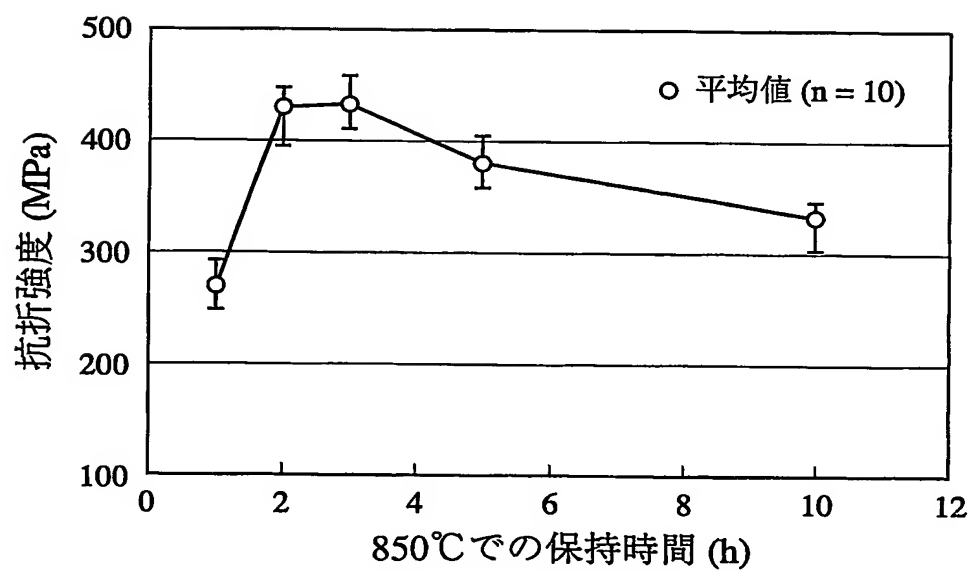


図9

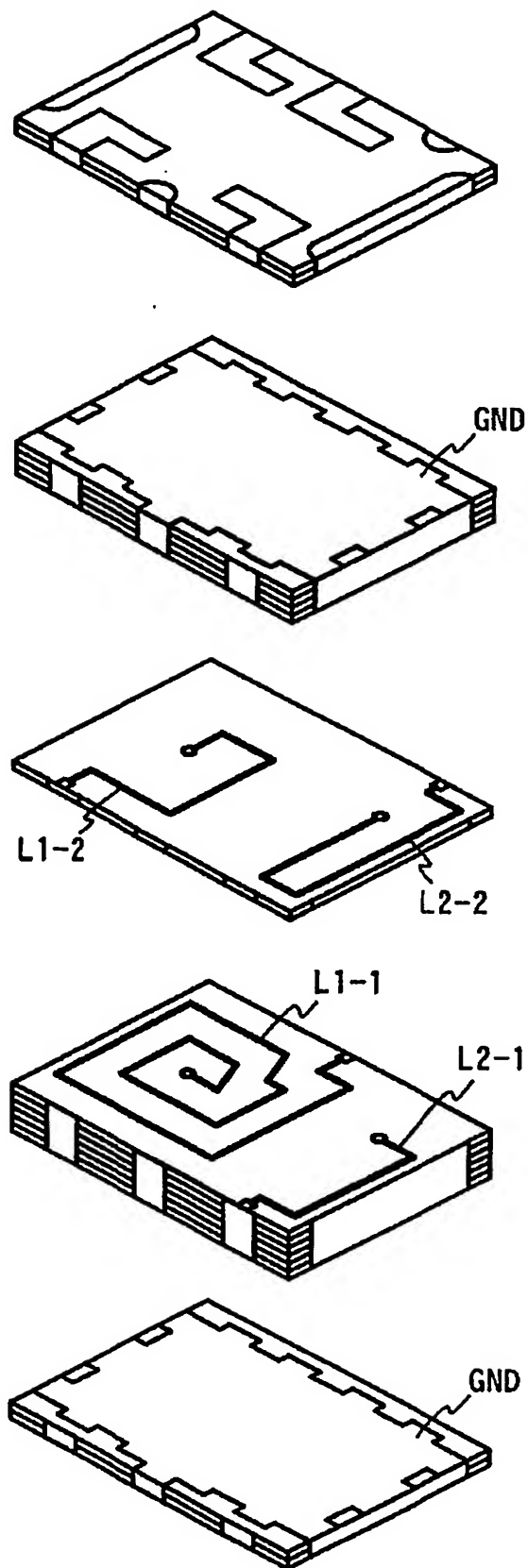


図10

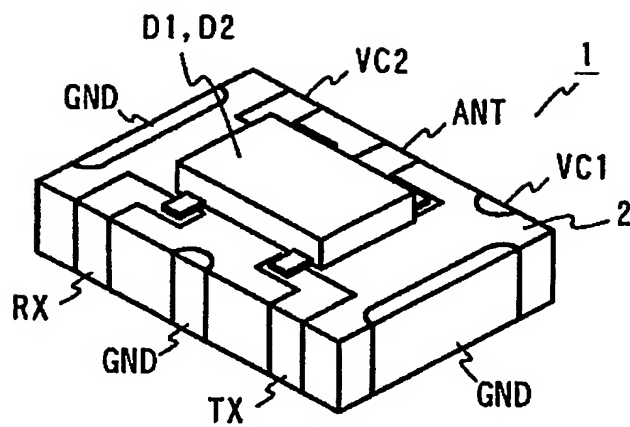
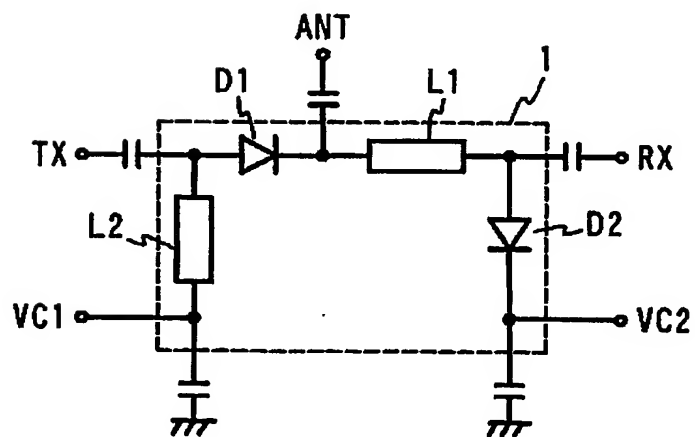


図11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/195, H05K3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/195, H05K1/03, 3/46, H01B3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-272960 A (Hitachi Metals, Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; examples (particularly, sample No. 14, 26, 35, 44, 92) (Family: none)	1-11, 13-17 12
X	JP 6-199541 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 July, 1994 (19.07.94), Abstract; Par. No. [0017]; examples (Family: none)	1-7, 9, 13-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
04 March, 2004. (04.03.04)

Date of mailing of the international search report  
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B 35/195 H05K 3/46

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B 35/195 H05K 1/03 3/46 H01B 3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-272960 A (日立金属株式会社) 2000. 10. 03, 特許請求の範囲, 実施例 (特に試料No. 14, 26, 35, 44, 92) (ファミリーなし)	1-11, 13-17 12
X	JP 6-199541 A (松下電器産業株式会社) 1994. 07. 19, 要約, 段落0017, 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 9, 13-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791